

2/7/1
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004437318

WPT Acc No: 1985-264196/198543

WPI ACC NO: 1985-204150, 1985-1
Hydroxyalkyl (meth)acrylamide prep. - by reacting (meth)acrylic acid anhydride with hydroxy-alkylamine at low temp. in stoichiometric ratio without added solvent

Patent Assignee: ROEHM GMBH (ROHG)

Patent Assignee:

Inventor: BESECKER S
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Number of Count
Patent Family:

Patent Family:				Applicant No			Week		
Patent No	Kind	Date	Applicant No	Kind	Date	Week			
DE 3412650	A	19851017	DE 3412650	A	19840404	198543	B		

Priority Applications (No Type Date): DE 3412650 A 19840404

Priority Application

Patent Details:				Main IPC	Filing Notes
Patent No	Kind	Lan	Pg		
DE 3412650	A		14		

Abstract (Basic): DE 3412650 A

USE/ADVANTAGE - The (meth)acrylamides are useful as hydrophilic co-monomers in polyacrylates or -methacrylates. The formation of worthless by-prods. is prevented.

0/0

Derwent Class: A41: E16

Derwent Class: A41, E10
International Patent Class (Additional): C07C-102/00; C07C-103/60

1

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift

11 DE 3412650 A1

5) Int. Cl. 4:

C07C 103/60

C 07 C 102/00

71 Anmelder:

Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

72 Erfinder:

Besecke, Siegmund, Dr., 6104 Seeheim-Jugenheim,
DE

54 Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkyl-acrylamiden und -methacrylamiden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylamiden der Acryl- oder der Methacrylsäure ausgehend von Hydroxyalkylaminen, wobei man das Acrylsäure- oder das Methacrylsäureanhydrid bei Temperaturen zwischen -20 und +30°C mit den Hydroxyalkylaminen umsetzt.

DE 3412650 A1

Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkyl-acrylamiden und
-methacrylamiden

5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylamiden der
Acryl- oder der Methacrylsäure ausgehend von Hydroxyal-
kylaminen,

10 dadurch gekennzeichnet,

daß man das Acrylsäure- oder das Methacrylsäureanhydrid
bei Temperaturen zwischen -20 und +30 °C mit den Hy-
15 droxyalkylaminen umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man die Umsetzung im Temperaturbereich 0 bis +20 °C
durchführt.

20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man das Acrylsäure- oder das Methacrylsäureanhydrid mit
dem Hydroxyalkylamin im molaren Verhältnis 1,1 bis 1 zu
1 bis 1,1 umsetzt.

25 4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet,
daß man das Acrylsäure- oder das Methacrylsäureanhydrid
mit dem Hydroxyalkylamin im molaren Verhältnis 1 zu 1
bis 1,1 umsetzt.

30

5. Verfahren nach Anspruch 1, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Acrylsäure- oder das Methacrylsäureanhydrid mit dem Hydroxyalkylamin im molaren Verhältnis 1 zu 1 umsetzt.

5

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung ohne Zusatz von Lösungsmitteln durchführt.

10 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung im jeweiligen Endprodukt der Umsetzung als Reaktionsmedium durchführt.

15 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyalkylamine durch die Formel I

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ H - N - A - OH \end{array} \qquad \qquad \qquad I$$

20 25 worin A für eine gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls cyclische, aliphatische Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen und R_1 für einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für Wasserstoff oder für einen Rest - AOH steht, worin A die obige Bedeutung besitzt, dargestellt werden.

30 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß A einen Rest aus der Gruppe $-(CH_2)_n-$ worin n für 2 bis 8 steht, oder $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ oder $-C(CH_3)_2-CH_2-$ oder $-CH_2-CH(CH_3)-$ bedeutet.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ für Wasserstoff, Methyl oder -CH₂CH₂-OH steht.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß n für 2 oder 3 steht.

12. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte in Anwesenheit von an sich bekannten Polymerisationsinhibitoren durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus mindestens zwei an sich bekannten Polymerisationsinhibitoren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydrochinon, Indulin, N,N-Dimethyl-p-nitrosoanilin, Phenothiazin, 2,6-di-tert. Butylphenol angewendet wird.

20

25

30

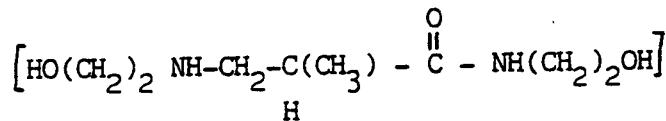
Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkyl-acrylamiden und
-methacrylamiden

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
5 Hydroxyalkylacryl- und Methacrylamiden ausgehend von Hydroxy-
alkylaminen. Die Verbindungen können beispielsweise als
hydrophile Comonomere in Polyacrylaten und -methacrylaten
dienen.

10 Stand der Technik

In Chem. Abstr. 99, 157805 wird die Umsetzung von Methylmeth-
acrylat mit Ethanolamin bei 100 °C (1 Stunde) in Gegenwart von
Bleioxid und Kupfer-Pulver beschrieben. Neben einer 20-prozentigen
15 Ausbeute an N-(2-Hydroxyethyl)-methacrylamid erhält man in
großen Anteilen das unerwünschte Michael-Addukt



20

In der Beschreibung der US-PS 2 508 717 wird als synthetischer
Weg zur Herstellung von N-Methyl-N-ethanolmethacrylamid die
Umsetzung von einem Mol Methacrylsäurechlorid mit zwei Mol
N-Methylethanolamin in Gegenwart von Acetonitril angegeben.
25 Copolymeren des N-(2-Hydroxyethyl)acrylamids, des N,N-Bis-(2-
hydroxyethyl)acrylamids und des N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-
acrylamids (die offenbar nach dem Verfahren der US-PS 2 508 717
hergestellt wurden) werden in der US-PS 2 718 515 beschrieben.
In Chem. Abstr. 59, 12702 wird ebenfalls die Synthese von
30 N-substituierten Methacrylamiden aus Methacrylsäurechlorid und

den entsprechenden Aminen gelehrt. Weiter wird dort über die Umsetzung von Methacrylsäureanhydrid mit p-Aminophenol in Wasser bei 70 °C während 2 Stunden zum Methacrylsäureanilid berichtet.

5

Aufgabe

Führt man die Umsetzung von (Meth)acrylsäureanhydrid unter analogen Bedingungen wie für p-Aminophenol mit aliphatischen 10 Aminoalkoholen durch, so erhält man neben den erwünschten Hydroxyalkyl(meth)acrylamiden noch in großen Mengen den Aminoester, das O-acylierte Hydroxyalkyl(meth)acrylamid, das (Methyl-)Vinyl-2-oxazolin und weitere Produkte bzw. Folgeprodukte.

15 Dieser Umsetzungstyp schien demnach als Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkyl-acrylamiden und -methacrylamiden wenig geeignet zu sein. Die Säurechloride der Acryl- bzw. Methacrylsäure, (die in technischen Mengen nicht im Handel angeboten werden), hingegen stellen sich als typische Vertreter dieser 20 Verbindungsklasse dar: Sie sind stechend riechende, bei Luftzutritt rauchende Substanzen, die die Augen stark reizen; sie sind selbst extrem polymerisationsanfällig. Außerdem fallen bei ihrer Verwendung in der Synthese stöchiometrische Mengen an Chlorid an, welches durch Amin oder 25 sonstige Basenzugabe abgefangen werden muß. Die dabei anfallenden Salze stellen im allgemeinen wertlose Nebenprodukte und somit einen erheblichen kosten- und umweltbelastenden Faktor dar. Es bestand demnach Bedarf nach einer in guter Ausbeute verlaufenden, technisch mit möglichst geringem Aufwand durchführbaren 30 Synthese von Hydroxyalkyl-acrylamiden und -methacrylamiden.

- 3 -

6

Lösung

Es wurde gefunden, daß überraschenderweise Hydroxyalkylamide der Acryl- bzw. der Methacrylsäure* hergestellt werden können,

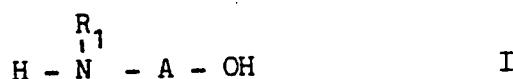
5 indem man das Anhydrid der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit Hydroxyalkylaminen bei Temperaturen -20 bis +30 °C, vorzugsweise 0 bis +20 °C umsetzt. Im allgemeinen stehen die Säureanhydride zu den Aminoalkoholen im stöchiometrischen Verhältnis.

10 Die Möglichkeit, die Reaktionspartner im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 umzusetzen, mußte insofern überraschen, als die gleichzeitig mit dem Amid gebildete Methacryl- bzw. Acrylsäure weder die Umsetzung etwa durch (irreversible) Salzbildung mit dem Hydroxyalkylamin negativ beeinflußt, noch in nennenswertem

15 Umfang Acylierung der alkoholischen OH-Gruppe stattfindet. Es hat sich als günstig erwiesen, das Reaktionsprodukt als Medium vorzulegen und die Reaktion unter Anhydrid/Aminoalkyl-alkohol-Zulauf durchzuführen. Dadurch läßt sich die Umsetzungs geschwindigkeit steuern und eine mögliche, intermediäre

20 Niederschlagsbildung vermeiden. Während des Zulaufs sollte stets ein geringer Aminüberschuß im Verhältnis zum Acryl- bzw. Methacrylsäureanhydrid im Reaktionsgefäß vorhanden sein.

25 Die erfundungsgemäß zu verwendenden Hydroxyalkylamine lassen sich im allgemeinen durch die Formel I



30 worin A für eine gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls

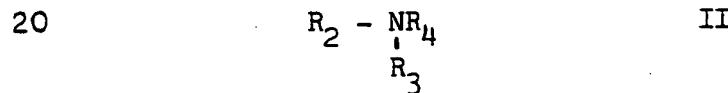
* in die Anforderungen der Technik befriedigender Weise

7.

- 2 -

5 cyclische, aliphatische Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 5, und R₁ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Rest -A-OH steht, (worin A die obige Bedeutung besitzt) darstellen. Vorzugsweise steht A für -(CH₂)_n-, wobei n für 2 bis 8, insbesondere 2 oder 3 steht, oder für -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂- oder -CH₂-CH(CH₃)₂-.

10 Selbstverständlich kann die Reaktion auch in Anwesenheit eines tertiären Amins oder eines Überschusses an dem eingesetzten Aminoalkohol durchgeführt werden; im allgemeinen im Verhältnis 1 bis 1,5 Mol pro Mol gebildeter Acryl- bzw. Methacrylsäure, jedoch ist dies für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens keineswegs zwingend erforderlich, sondern die Umsetzung 15 verläuft auch in Abwesenheit solcher Säureakzeptoren erstaunlicherweise weitgehend vollständig.
Soweit tertiäre Amine eingesetzt werden, handelt es sich vorzugsweise um Amine der Formel II



25 worin R₂, R₃ und R₄ Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten oder R₂ und R₃ zusammen unter Einbeziehung des Stickstoffs einen heterocyclischen Rest bilden bzw. um ein basisches, heteroaromatisches System. Genannt seien Trimethylamin, Triethylamin, N-Methyl-Piperidin, N-Methylmorpholin, Pyridin, Imidazol.

Durchführung des Verfahrens

Die Reaktion kann zweckmäßig so durchgeführt werden, daß man mindestens einen der Reaktionspartner, bevorzugt beide aus verschiedenen Vorratsgefäßen, in einen gekühlten mit Rührwerk versehenen Reaktor einlaufen läßt, der mit gekühltem Lösungsmittel, bevorzugt dem gewünschten Endprodukt als Lösungsmittel, beschickt ist; gegebenenfalls kann die bei der Umsetzung parallel entstehende (Meth)acrylsäure durch überschüssigen Aminoalkohol oder durch ein tertiäres Amin gebunden werden, dies ist jedoch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich. Während der Reaktion wird vorzugsweise gerührt. Die Reaktionstemperatur darf 30°C nicht übersteigen, um die Bildung von Aminoalkylester und Folgeprodukte bzw. Amidoalkylester zu vermeiden. - In der besonders bevorzugten Ausführungsform werden (nahezu) exakt stöchiometrische Mengen von Aminoalkohol und (Meth)acrylsäureanhydrid bei einer Temperatur $T \leq 20^{\circ}\text{C}$ umgesetzt; man erhält so ein Reaktionsgemisch, das zu mehr als 95 % aus einem Gemisch des gewünschten Hydroxyalkyl-(meth)acrylamids und der (Meth-)Acrylsäure besteht. Führt man diese Reaktion in Abwesenheit eines Lösungsmittels durch, so kann zwischendurch ein Niederschlag auftreten, der üblicherweise im weiteren Verlauf wieder in Lösung geht. Um dies zu vermeiden, kann man z.B. im Reaktor das gewünschte Endprodukt in Mengenanteilen von 10 - 30 % (bezogen auf den Gesamtansatz) vorlegen und die Reaktion im Endprodukt als Lösungsvermittler durchführen. Im Reaktor sollte das molare Verhältnis Anhydrid/Amine ≤ 1 liegen, um die unerwünschte Acylierung der alkoholischen OH-Gruppe noch weiter zurückzudrängen. Die Reaktionsdauer liegt in der Regel bei 0,2 bis 5 Stunden.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt nach den üblichen Methoden z.B. extraktiv oder destillativ. Die fraktionierte Destillation des (Meth)acrylsäure/N(-Hydroxyalkyl)-methacrylamids ist in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren im Vakuum problemlos möglich. Als Polymerisationsinhibitoren kommen die in der Acrylatchemie angewendeten Inhibitoren, insbesondere aus der Klasse der Chinone, Phenole, aromatischen Amine, in Frage, die auch in den üblichen Mengen - meist zwischen 0,01 und 0,2 Gew.-%, bezogen auf die gebildeten Monomeren - angewendet werden. Die destillative Abtrennung der sehr polymerisationsanfälligen N-Hydroxyalkyl-(meth-)acrylamide muß in Gegenwart effizienter Polymerisationsinhibitoren erfolgen; z.B. in Gegenwart von Hydrochinon, Indulin, N,N'-Dimethyl-p-nitrosoanilin; Phenothiazin; 2,6-di.tert.-Butylpheno etc.; bevorzugt in Gegenwart von Gemischen dieser Stabilisatoren. Um thermische Belastung des Hydroxyalkylamids weitestgehend zu vermeiden, kann die gebildete (Meth)acrylsäure z.B. auch durch Extraktion des Reaktionsgemisches (vorzugsweise gelöst in mit Wasser nicht mischbarer Solvension wie (chloriert Kohlenwasserstoffen, Dialkylether, aromatischen Kohlenwasserstoffen etc.) mit wässrigem NaOH entfernt werden; das Produkt ist nach Abdampfen des Lösungsmittels normalerweise von ausreichender Reinheit, kann aber gegebenenfalls noch destilliert werden.

Selbstverständlich kann für eine Reihe von Anwendungsgebieten z.B. zur (Co)polymerisation das nach der Reaktion anfallende (Meth)acrylsäure/N-(Hydroxyalkyl)-(meth)acrylamid-Gemisch auch direkt ohne (Meth)acrylsäure-Abtrennung weiterverwendet werden. Der Hydroxyalkylamid-Anteil liegt im allgemeinen > 60 Gew.-%. Ansonsten kann die abgetrennte (Meth)acrylsäure als

10

- 7 -

ein wertvoller Rohstoff zur Kunststoffherstellung verwendet werden, so daß bei der bevorzugten Ausführungsform der Anmeldung keine wertlosen Nebenprodukte anfallen.

5 Die Reaktion kann selbstverständlich auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Die analytische Auswertung wurde durch Gaschromatographie (G C) vorgenommen.

10

15

20

25

30

11

- 8 -

Beispiel 1

Vorgelegt wurden 100 Gew.-Teile N(2-Hydroxyethyl)methacrylamid. Innerhalb von 2,5 h wurden aus zwei getrennten Vorratsgefäßen unter Kühlung (Temperatur: 10 - 20 °C) und Rühren 5 462 Gew.-Teile Methacrylsäureanhydrid und 183 Gew.-Teile Ethanolamin zulaufen gelassen; dabei wurde darauf geachtet, daß im Reaktionsgefäß während des Zulaufes immer ein kleiner Ethanolamin-Überschuß vorhanden war. Nach gaschromatographischer Analyse 10 hatte sich das gewünschte N(2-Hydroxyethyl)methacrylamid in 96 %iger Ausbeute d.Th. gebildet. Durch fraktionierte Vakuumdestillation wurden 82 % d.Th. isoliert.
(Kp: 130 - 134 °C/0,1 mbar).

15	$C_6H_{11}O_2N$	C	H	N
	berechnet [%]	55,4	8,5	10,8
	gefunden [%]	56,0	8,8	10,7

Beispiel 2

20 103 Gew.-Teile Neopantanolamin wurden in 150 Vol.-Teilen Methylenechlorid vorgelegt, gekühlt und unter Rühren innerhalb von 1,75 h bei 10 - 18 °C 154 Gew.-Teile Methacrylsäureanhydrid zugetropft. Ein vorübergehend auftretender Niederschlag löste sich wieder. Im Reaktionsgemisch waren nach der Gaschromatographie (GC) 98,5 % d.Th. an N-(2,2-dimethyl-3-Hydroxypropyl)-methacrylamid.

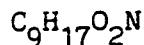
12.

- 9 -

Extraktive Aufarbeitung:

Vorgenanntes Reaktionsgemisch wurde in 400 Gew.-Teile 10 %iger Natronlauge eingerührt, die organische Phase zweimal mit 5 destilliertem H_2O gewaschen und das Methylenchlorid abgezogen. 78 % d.Th. an gewünschtem Hydroxyalkylamid verbleiben als Rückstand, der beim Stehen durchkristallisierte (Fp: 35 °C). Aus den vereinigten wässrigen Phasen konnten durch CH_2Cl_2 -Extraktion weitere 14 % d.Th. an Produkt gewonnen werden.

10 Gesamtausbeute: 92 % d.Th.

Beispiel 3

15 111,2 Gew.-Teile Triethylamin und 75,1 Gew.-Teile N-Methyl-ethanolamin wurden vorgelegt und bei 10 - 14 °C unter Rühren innerhalb 2,5 h 154 Gew.-Teile Methacrylsäureanhydrid zuge-tropft. Nach 1 h Nachreaktion und Zugabe von Polymerisations-inhibitoren (1000 ppm Indulin, 400 ppm Hydrochinon und 200 ppm 20 N,N'-Dimethyl-p-nitrosoanilin) wurde das N(-Methyl)-N-(2-Hydroxyethyl)methacrylamid durch fraktionierte Vakuumdestilla-tion (Kp: 135 °C/6 mbar) in 78 %iger Ausbeute gewonnen.

		C	H	N
25	berechnet [%]	59,2	9,1	9,8
	gefunden [%]	59,5	9,2	9,2



Beispiel 4

105 Gew.-Teile Diethanolamin wurden unter Rühren und Kühlen bei 10 - 17 °C mit 154 Gew.-Teilen Methacrylsäureanhydrid 5 versetzt. Das Reaktionsgemisch bestand nach GC aus 33 % Methacrylsäure und 67 % N,N-Bis(2-hydroxyethyl)methacrylsäureanhydrid, was einer praktisch quantitativen Ausbeute entspricht. Es wurde direkt für Polymerisationsversuche verwendet.

10 Beispiel 5

126 Gew.-Teile Acrylsäureanhydrid wurden zu 75 Gew.-Teile Isopropanolamin-1 in 200 Vol.-Teilen Methylenchlorid zuge- 15 tropft (T_{max} : 15 °C); das Methylenchlorid wurde am Fallfilm-verdampfer entfernt und das Acrylsäure/N-(2-Methyl-2-Hydroxyethyl)acrylsäureamid-Gemisch für Polymerisationszwecke eingesetzt.

20

25

30